

#3

35.C15758

PATENT APPLICATION

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	Examiner: Unassigned
Masanobu ASAOKA, et al.	)	Group Art Unit: 2853
Application No.: 09/944,071	)	
Filed: September 4, 2001	)	
For: RECORDING MEDIUM, IMAGE- FORMING METHOD USING THE SAME AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH RECORDING MEDIUM	)	December 3, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

JAPAN

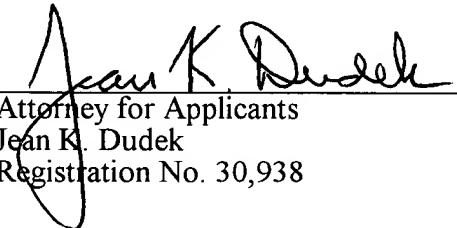
2000-272052

September 7, 2000

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Jean K. Dudek  
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

JKD/dc

DC\_MAIN 79847 v 1

CFO 15758 US / na



本 国 特 許 厅  
JAPAN PATENT OFFICE

091944,071  
Masanobu Asakura  
September 4, 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 9 月 7 日

出 願 番 号

Application Number:

特願 2 0 0 0 - 2 7 2 0 5 2

出 願 人

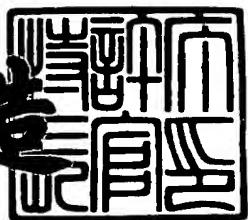
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2 0 0 1 年 9 月 1 8 日

特 訸 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 1 - 3 0 8 5 8 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 4302025

【提出日】 平成12年 9月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明の名称】 記録媒体とその製造方法およびそれを用いた画像形成方法

【請求項の数】 22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 朝岡 正信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 篠田 勝俊

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録媒体とその製造方法およびそれを用いた画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に粒子材料を含むインク受容層を有する記録媒体において、

該粒子材料が結晶質の酸化アルミニウム粒子を含み、

該インク受容層が、基材上に該粒子材料を含む塗工液を塗布、乾燥して得られた層に、水を付与することによって膨潤させてから、その表面を加熱された鏡面ドラムに圧着して乾燥処理して得られたものであり、

かつ、該インク受容層表面の鏡面光沢度が $20^{\circ}$ 測定で20%以上を有することを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記粒子材料の70重量%以上が、酸化アルミニウム粒子である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記粒子材料の90重量%以上が、酸化アルミニウム粒子である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項4】 インク受容層がバインダーを含み、前記の酸化アルミニウム粒子とバインダーとの混合比が重量比で5:1~25:1の範囲内である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記酸化アルミニウム粒子が、その粒度分布の平均の値が $0.3\mu m$ 以下であり、且つ粒度分布の割合の80%以上が、 $1.0\mu m$ 以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項6】 前記酸化アルミニウムのBET比表面積が、 $100\sim160\text{m}^2/g$ の範囲である請求項1~5に記載の記録媒体。

【請求項7】 前記の基材が纖維状基体に硫酸バリウムを含む表面層を有し、該表面層上に前記のインク受容層が設けられている請求項1~6に記載の記録媒体。

【請求項8】 前記纖維状基体の坪量が $150\sim180\text{g/m}^2$ である請求項7に記載の記録媒体。

【請求項9】 前記纖維状基体のステキヒトサイズ度が200秒以上である

請求項7または8に記載の記録媒体。

【請求項10】 前記の基材のインク受容層が設けられた面と反対側の面にアルミナを含む層を有する請求項1～9のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項11】 請求項1～10の何れかに記載の記録媒体のインク受容層を有する面に、記録情報に応じて記録用の液体を付与して画像を形成する事を特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 前記記録用の液体の付与がインクジェット記録方式により行われる請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項13】 基材上に粒子材料を含むインク受容層を有する記録媒体の製造方法であって、

結晶質の酸化アルミニウム粒子を含む粒子材料含有する塗工液を基材上に塗布、乾燥して塗工層を得る工程と、

該塗工層に水を付与することによって膨潤させる工程と、

該膨潤状態にある塗工層の表面を加熱された鏡面ドラムに圧着して乾燥処理し、表面の鏡面光沢度が20°測定で20%以上であるインク受容層を形成する工程と、

を有することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項14】 前記粒子材料の70重量%以上が、酸化アルミニウム粒子である請求項13に記載の製造方法。

【請求項15】 前記粒子材料の90重量%以上が、酸化アルミニウム粒子である請求項13に記載の製造方法。

【請求項16】 前記塗工液がバインダーを含み、前記の酸化アルミニウム粒子とバインダーとの混合比が重量比で5：1～25：1の範囲内である請求項13に記載の製造方法。

【請求項17】 前記酸化アルミニウム粒子が、その粒度分布の平均の値が0.3μm以下であり、且つ粒度分布の割合の80%以上が、1.0μm以下である請求項13に記載の製造方法。

【請求項18】 前記酸化アルミニウムのBET比表面積が、100～160m<sup>2</sup>/gの範囲である請求項13～17に記載の製造方法。

【請求項19】 前記の基材が纖維状基体に硫酸バリウムを含む表面層を有し、該表面層上に前記のインク受容層が設けられる請求項13～18のいずれかに記載の製造方法。

【請求項20】 前記纖維状基体の坪量が150～180g/m<sup>2</sup>である請求項19に記載の製造方法。

【請求項21】 前記纖維状基体のステキヒトサイズ度が200秒以上である請求項19または20に記載の製造方法。

【請求項22】 前記の基材のインク受容層が設けられた面と反対側の面にアルミナを含む層を設ける工程を更に有する請求項13～21のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銀塩系写真としての質感や画質などを有するプリント（印画物）を、インクジェット記録法等のインク等の記録用の液滴を記録媒体に付与する方法によって形成するのに好適な記録媒体及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インク等の記録用の液体（記録液）の微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであり、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きく、現像が不要であるなどの特徴があり、プリンター単体への展開をはじめとして、複写機、ワープロ、ファクシミリ、プロッター等の情報機器における出力部への展開がさらに行われ、急速に普及している。また、近年、高性能のデジタルカメラ、デジタルビデオ、スキャナー等が安価に提供されつつあり、パソコンコンピューターの普及と相まって、これらから得た画像情報の出力にインクジェット記録方式を採用したプリンターが極めて好適に用いられるようになってきている。このような背景において、銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色のない画像を、手軽にインクジェット記録方式で出力する事が求

められるようになってきた。

【0003】

このような要求を満たす為に、記録の高速化、高精細化、フルカラー化などプリンター自体の構造や記録方式に関する改良が行われてきており、記録媒体の構造や特性に関する改良も盛んに検討されている。

【0004】

インクジェット記録等に用いられる記録媒体については、従来から多様多種の形態のものが提案されてきた。例えば、特開昭52-9074号公報には、インク吸収速度を向上させる為に比表面積の大きなシリカ系顔料を主成分とした空隙を有する層をインク受容層として設けた記録媒体が開示され、また、特開昭63-22997号公報には、インク受容層を形成する顔料層の空隙を調整してなる記録媒体が開示されている。特開昭55-51583号公報及び特開昭56-157号公報には、インク受容層によってインク吸収性を上げ、高い印字濃度やインク滲みのない印字ドットを得る為に、非晶質シリカ粉末を配合する事が記載されている。

【0005】

記録媒体のインクを受ける部分の構成材料として、近年アルミナ水和物が注目を集めつつある。このようなアルミナ水和物を用いた記録媒体については、例えば、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報および同5-32037号公報には、擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を含む層をインク受容層として有する記録媒体が、また、特開平10-94754号公報には、インク受容層にアルミナ水和物粒子を含有させた記録媒体が開示されている。また、特開平6-79967号公報には、高いインク吸収性と高い光沢度を両立させる方法としてアルミナ水和物を含有した層をキャスト処理した記録媒体が開示されている。

【0006】

また、特開平11-1060号公報には、基材上に、硫酸バリウムを含む多孔質の層と、無配向性アルミナ水和物を含む層とをこの順に設けてインク受容層とし、インク吸収速度を高めてビーディングの発生を防止するとともに優れた印字

品位を実現した記録媒体が開示されている。

また、インク受容層の形成にキャストコートを利用する方法としては、特開平7-117335号公報や特開平8-118790号公報、特開平9-99628号公報に見られるように、シリカを主成分としたインク受容層とその上に光沢発現層を有する記録媒体が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、擬ベーマイトに代表されるアルミナ水和物を含有する層を有する記録媒体の受容層の表面強度をより向上させるために、結晶質の酸化アルミニウム粒子を用いて、前記の記録媒体に匹敵する記録特性を有する記録媒体を得るために、銳意検討を行った。従来、結晶質の酸化アルミニウム粒子を主成分とした記録媒体では、光沢性が低く、無光沢に近い画像しか得ることができなかった。酸化アルミニウムを用いたインク受容層の表面に光沢性を出すために、スーパーカレンダー等の表面を物理的に平らにする処理を行った場合、多少の光沢性の向上は見られるが、逆にインクの吸収性を劣化させてしまう場合がある。このために、酸化アルミニウムは、擬ベーマイト等のアルミナ水和物に比べて、インクジェット記録用の記録媒体のインク受容層の構成材料としては、一般的に注目されていなかった。

なお、特開平7-117335号公報や特開平8-118790号公報、特開平9-99628号公報に見られるキャストコートを用いた方法で得られる記録媒体は、銀塩系写真としての光沢度、画質、質感を有する記録媒体としては不十分であった。

【0008】

本発明の目的は、インクジェット記録方式などの記録液を記録媒体に付着させて記録を行う記録方式を用いた画像形成方式に好適に利用でき、かつ、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリント（印画物）が得られる記録媒体及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

又、本発明の目的は、結晶質の酸化アルミニウム粒子を主体とするインク受容層を有する記録媒体であり、インクジェット記録方式などの記録液を記録媒体に

付着させて記録を行う記録方式を用いた画像形成方式に好適に利用でき、かつ、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリント（印画物）が得られる記録媒体及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成し得る本発明の記録媒体は、基材上に粒子材料を含むインク受容層を有する記録媒体において、

該粒子材料が結晶質の酸化アルミニウム粒子を含み、

該インク受容層が、基材上に該粒子材料を含む塗工液を塗布、乾燥して得られた層に、水を付与することによって膨潤させてから、その表面を加熱された鏡面ドラムに圧着して乾燥処理して得られたものであり、

かつ、該インク受容層表面の鏡面光沢度が $20^{\circ}$ 測定で20%以上を有することを特徴とするものである。

また、本発明の記録媒体の他の態様は、上記構成の記録媒体において、前記の基材のインク受容層が設けられた面と反対側の面に、アルミナを含む層を有することを特徴とするものである。

また、本発明にかかる記録媒体の製造方法は、基材上に粒子材料を含むインク受容層を有する記録媒体の製造方法であって、

結晶質の酸化アルミニウム粒子を含む粒子材料含有する塗工液を基材上に塗布、乾燥して塗工層を得る工程と、

該塗工層に水を付与することによって膨潤させる工程と、

該膨潤状態にある塗工層の表面を加熱された鏡面ドラムに圧着して乾燥処理し、表面の鏡面光沢度が $20^{\circ}$ 測定で20%以上であるインク受容層を形成する工程と、

を有することを特徴とするものである。

## 【0010】

これらの記録媒体においては、硫酸バリウムを含む表面層を有し、かつ透気性の小さく緻密性が高い基材が好適に利用される。

## 【0011】

一方、本発明の画像形成方法は、上記の構成の記録媒体のインク受容層を有する表面に、記録情報に応じて記録用の液体を付与して画像を形成する事を特徴とするものである。この記録用の液体の付与には、インクジェット記録方式が好適に利用できる。

#### 【0012】

本発明によれば、記録媒体の画像形成面に20°測定で20%以上という極めて高度な光沢が得られるので、銀塩系写真としての質感及び画質を有する画像を得る事ができる。さらにデジタルカメラ等の入力システムを選択し、出力としてインクジェット記録方式を利用する事で、高精細で高品質であり、しかも銀塩系写真の質感および画質を有し、あるいはそれを超えた画像を有するプリントを銀塩系写真よりも簡便かつ高速なプロセスで提供する事が可能となる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の態様】

本発明の記録媒体は、基材と基材上に設けられたインク受容層とを有して構成され、インク受容層が設けられた側が画像の記録面となるものである。インク受容層は、結晶質の酸化アルミニウム粒子を主体として構成される多孔質層として形成されたものであり、ここに記録装置から供給された記録液が吸収される。

#### 【0014】

インク受容層を形成する為の基材としては、適度なサイジングを施した紙、無サイズ紙などの主に木材パルプと填料からなる纖維状基体を少なくとも有する構造のものを挙げる事ができる。また、本発明において高い光沢度を得る為には、その纖維状基体の上に、少なくとも硫酸バリウムを含む無機顔料等をバインダーと共に塗工した表面層を有するものを基材として用いることが好ましい。

#### 【0015】

纖維状基体として銀塩系写真のような質感を持たせるためには、好ましくは、坪量が $120\text{ g/m}^2$ 以上、さらに好ましくは $150\sim180\text{ g/m}^2$ 、ステキヒトサイズ度100秒以上、より好ましくは200秒以上のものがよい。このような纖維状基体を用いる事で、例えばA4版、A3版程度の大きさにおいても高級感のある記録媒体を提供する事ができる。

## 【0016】

本発明において纖維状基体に設ける硫酸バリウムを含んだ表面層は、硫酸バリウムとバインダーとを主体として形成する事ができる。硫酸バリウムは、記録媒体表面の白色度及び耐光性を良好とする為に、できるだけ不純物を取り除いたものを使用する事が好ましい。さらに、層表面の平滑性、光沢度、溶媒吸収性を上げる為に効果的な平均粒子径を有するものが望ましい。硫酸バリウムの平均粒子径としては、 $0.4\text{ }\mu\text{m} \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.4\text{ }\mu\text{m} \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。平均粒子径をこれらの範囲から選択する事で、より良好な白色度、光沢度及び溶媒吸収性を記録媒体に得る事ができる。

## 【0017】

銀塩写真に匹敵する画質特性は、硫酸バリウムを含む表面層が、白色度が高く屈折率が高い為に非常に高い反射率を有するとともに、上記の表面層上に非常に透明性の高いインク受容層を形成することによって得られるものである。また、硫酸バリウムを含む表面層を形成する事により纖維状基材の表面の平滑性等が改善される。これは、基材の表面における微少なうねりに対して効果的であり、より大きな光沢度を得ることができる。ただし、硫酸バリウム以外の材料に於いても上記の条件を満たすものであれば使用することは可能である。

## 【0018】

また、このような緻密な纖維状基体に硫酸バリウムを含む層を形成した基材を用いる事で印字時においてインクを吸収した部分の基体の膨潤等によるよれを防止し、キャスト処理などにより得られた光沢性を損なうことなく、画像を形成する事ができる。また、記録媒体の製造過程において、形成されたインク受容層に水を付与し再膨潤させる段階で、纖維状基体が膨潤してしまうと、熱ドラムに圧着した際に表面を平滑化する効果が十分に發揮されない問題が起こる場合がある。硫酸バリウム層を有する基材を用いることは、上記の問題の発生を防止するため、記録媒体表面に高い光沢性を付与するためにもより好ましい構成である。

## 【0019】

硫酸バリウムを結着させる為のバインダーとしては、結着能力のある高分子であれば本発明の効果を損なわない範囲内で特に制限無く利用できる。このような

バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、スチレン-ブタジエン系ラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン等の合成高分子等を挙げる事ができる。これらのバインダーは、単独で、あるいは必要に応じてその複数を組み合わせて用いる事ができる。硫酸バリウムとバインダーとの配合比は、重量比で好ましくは10:0.7~10:10の範囲から選択する事ができ、その上限は10:5が、下限は10:1がより好ましい。

#### 【0020】

これらのバインダーの中では、ゼラチンが特に好適である。これは、硫酸バリウムとゼラチンの屈折率が近い為に、これらの境界での反射を効果的に低減する事ができ、更にこれにより、記録媒体の20°光沢を高める事ができる為である。ゼラチンの種類としては、酸処理、アルカリ処理などの何れの処理が施されたものでもよい。硫酸バリウムにゼラチンを組み合わせて用いる場合、いわゆるライタ層とする場合のこれらの配合比としては、硫酸バリウム100重量部に対してゼラチンを6重量部~12重量部とするのが好ましい。この場合、必要に応じて、硫酸クロム、クロム明礬、ホルマリン、トリアジン等のゼラチンの架橋剤を併用する事ができる。架橋剤の配合比は、ゼラチン100重量部に対して、0.2~4重量部が好ましい。なお、架橋剤としては、取り扱い性の簡便さからは、クロム明礬が好ましい。

#### 【0021】

硫酸バリウムを含む表面層は、硫酸バリウムを水などの適当な溶媒中に必要に応じてバインダーとともに添加して分散させて得た塗工液を、基体の表面層を形成すべき面に塗工し、乾燥させる事により形成する事ができる。

#### 【0022】

硫酸バリウムを含む表面層の塗工量としては、インクの溶媒成分の吸収性を十分に持たせる為、また、必要な平滑性を持たせる為にも $10 \sim 40 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。硫酸バリウムを含む表面層自体の形成における塗工、乾燥方法は、特に限定されるものではないが、仕上げ工程としてスーパーカレンダー等の表面平滑化処理を行う事が好ましい。

## 【0023】

また、必要に応じて、加熱処理、熱硬化樹脂の併用とアセタール化処理、硬膜剤による化学反応等などの処理を行う事でインク受容層形成時に硫酸バリウムを含む層からのその構成成分の溶出を防ぐことも可能である。硫酸バリウムを含む表面層の上にインク受容層を形成する場合に、硫酸バリウムを含む層よりその構成成分が溶出することによってインク受容層塗工液を白濁化してしまうと、インク受容層の透明性の低下や形成プロセスにおける乾燥特性に影響を与えてしまい、結果として表面性の低下やひび割れ等の欠陥が生じ易くなってしまう場合がある。それらを抑制する為に上記処理を行うことが好ましい。

## 【0024】

なお、この塗工液には、更に、分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を本発明の効果を損なわない範囲内で添加する事もできる。

## 【0025】

この硫酸バリウムを含む表面層を有する基材を用いた場合は、記録媒体の白色度や平滑性等がこの表面層によって規定される割合が多くなるので、この硫酸バリウムを含む表面層の白色度およびベック平滑度は、最終的に得られる記録媒体のインク受容層を有する側における白色度が87%以上、ベック平滑度が400秒となるように設定されるのが好ましい。なお、平滑度が高すぎると、記録液中の溶媒成分の吸収性が低下する場合があるので、記録媒体表面におけるベック平滑度は、600秒以下、より好ましくは500秒以下とするのがより好ましい。

## 【0026】

更に、基材の透気度は、高いこと（透気性が低い）が好ましい。透気度が低い基材（透気性が高い）の場合、基材の纖維の緻密性が低く、これを用いて印字を行った場合、インクの吸収により基材が湿潤することにより波打ちが発生しこれが生じてしまい、銀塩系写真に匹敵するような質感を得る事ができない。

## 【0027】

一方、基材上に設けられるインク受容層の形成に用いられる酸化アルミニウムとしては、例えば、

1) インク吸収速度が速く、必要以上の滲みがない事、  
 2) 印字濃度及び発色性が高いこと、  
 3) 耐候性に優れていること  
 などの所望とする特性を満たし、更に上述した所定の光沢を有するインク受容層を形成できるものが利用される。

## 【0028】

本発明で言う、結晶質の酸化アルミニウム粒子は、通常、バイヤー法とよばれ、天然鉱物であるボーキサイトを熱苛性ソーダ処理して得られる水酸化アルミニウムを焼成して酸化アルミニウムを得る方法によって製造される。この他にも、金属アルミニウムペレットを水中で火花放電させた後に得られた水酸化アルミニウムを焼成する方法、無機のアルミニウム塩（ミョウバン等）を分解する方法等により製造されるものを使用できる。

酸化アルミニウム粒子の結晶構造としては、熱処理する温度により、ギブサイト型、ベーマイト型の水酸化アルミニウムから $\gamma$ 、 $\sigma$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\alpha$ 等の結晶構造を有する酸化アルミニウムが得られていることが知られている。もちろん、本発明においては、これらのいずれの製法及び結晶構造のものも使用可能である。

## 【0029】

本発明で用いる酸化アルミニウム粒子の粒度分布の平均粒度は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲で、且つ、その粒度分布の80%以上が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子（全酸化アルミニウム粒子に占める $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が80%以上）であることが好ましい。粒度分布の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が20%を超えた場合、その割合が増える従い、製造時のインク受容層を形成した後の水の付与による再膨潤後の工程において、受容層の再膨潤性や熱ドラムに圧着させた際の表面の平滑化効率が低下する場合があり、十分な光沢度を得ることができなくなっていく傾向にある。

また、本発明に用いる酸化アルミニウムのBET比表面積は、 $70\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましい。より好ましくは、 $100\sim160\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である。かかるBET比表面積が上記範囲の下限よりも小さい場合には細孔分布が大きい方に偏ってインク中の染料を十分に吸着させて固定することができなくなるこ

とがあり、また、内部細孔により乱反射が起きて、色濃度が悪くなることがある。一方、B E T比表面積が、上記の範囲の上限よりも大きい場合には、酸化アルミニウムを分散性良く塗工できなくなって、細孔分布が調整できなくなる傾向にあり、十分なインク吸収性や光沢性が得られない場合がある。

## 【0030】

更に、この酸化アルミニウムとしては、上述したような必要とされる透明性、光沢性、記録液中の染料等の着色剤の定着性等の特性が得られる上に、インク受容層形成時に、クラック等の欠陥の発生がなく、塗工性のよいものが好ましい。

## 【0031】

本発明において用いられる酸化アルミニウム粒子の形状としては、平均アスペクト比が1～4の板状が好ましい。アスペクト比の大きい、纖維状の粒子の場合、塗工時に基材表面に対して平行に配向する傾向にある。これに対して板状の粒子の場合、塗工によりある方向に配向する傾向は小さく、このため比較的、細孔容積の大きいインク受容層が形成される。なお、ここで言う、平均アスペクト比とは、粒子の長軸径を短軸径で除する事により算出した値である。また、コロイダルシリカなど、球状の粒子形状を有する粒子の場合、受容層を構成する粒子は、最密充填に近い配置を取る。

## 【0032】

本発明においては、粒子材料を含む塗工液を用いて基材上に形成したインク受容層となる塗工層を水により再膨潤させ、その表面を加熱された鏡面ドラムに圧着し、乾燥処理してインク受容層が形成される。この際、所望の光沢度を得るために、配向する傾向の小さい板状形状の酸化アルミニウム粒子を用いることが望ましい。板状形状の酸化アルミニウム粒子による部分的に配向した結晶がランダムに集合している構造では、再膨潤に際して、付与する水の量が少量であってもランダムな構造の隙間に水がすばやく入り、受容層が膨潤しやすく、結晶の再配列が起こりやすい。このために、加熱鏡面ドラムによる圧着乾燥によって、表面が有效地に平滑処理を受ける。同時に、受容層表面の再膨潤が、少量の水の付与によって済むために、圧着乾燥時に、裏面から抜ける蒸気量も少なく済むために、緻密で、平滑な基材の使用が可能である。以上のような、併せた効果によって

、受容層表面における散乱光のより少ない光沢媒体の形成が可能である。また圧着時、粒子の配向がランダムであるので受容層の細孔が潰れることもなく、インク吸収性にも優れた受容層が形成される。

## 【0033】

一方、アスペクト比の大きい繊維状の粒子の場合、平行に配向しているために、表面に水を付着させても膨潤しづらく、結晶の再配列が起こりにくい。このため、加熱鏡面ドラムに圧着乾燥させても、表面は有効に平滑化されにくい。一時に、多量の水を付与すれば、ある程度は膨潤するが、この場合には、多量の水の蒸気を裏面より蒸発させる必要があるために、緻密な基材を使用すると乾燥が不十分である。いずれの場合においても、受容層表面には、十分な光沢が得られづらい。また、粒子が平行に配向しているために、受容層に形成される細孔も少なく、圧着時に細孔の消失も起こりやすいために、インクの吸収性も上記の板状結晶の場合に比べて低くなる傾向にある。

## 【0034】

球状形状の粒子の場合には、前述のように最密充填構造であり、水を付与してもほとんど膨潤しないために、圧着乾燥を行っても、それ以上の光沢度は得られない。又、膨潤しないためインクの吸収性も上記の板状結晶を用いる場合に比べて低くなる傾向にある。

以上のように、本発明は、特定の酸化アルミニウム粒子を用いた場合において最も優れた効果を奏するものである。

## 【0035】

本発明の記録媒体におけるインク受容層の形成においては、必要に応じてバインダーを用いる事ができる。酸化アルミニウム粒子と組み合わせて用いることのできるバインダーとして好適なものとしては、水溶性高分子を挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテッ

クス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などを挙げる事ができる。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

## 【0036】

酸化アルミニウム粒子とバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは1:1～10:1、より好ましくは5:1～25:1の範囲から任意に選択できる。バインダーの量を上記範囲とすることで、インク受容層の機械的強度をより高めることができ、インク受容層形成時におけるひび割れや粉落ちの発生を防止し、より好適な細孔容積の維持が可能となる。

## 【0037】

また、インク受容層を構成する粒子材料は、酸化アルミニウム粒子以外に、必要に応じて、従来公知の無機顔料、有機顔料等の粒子を含有しても良い。しかしながら、酸化アルミニウム粒子以外の他の粒子の併用は、上記に述べたような酸化アルミニウム層の持つ、透明性や多孔質性、ランダムな配向性を阻害があるので、できる限り少量とすることが望ましい。本発明において、インク受容層は、全粒子材料中の70重量%以上、より好ましくは90重量%以上が、上記の酸化アルミニウム粒子で構成されることが好ましい。

## 【0038】

一方、インク受容層を形成するための塗工液には、酸化アルミニウム粒子及びバインダーに加え、必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損なわない範囲内で添加することも可能である。

## 【0039】

本発明のインク受容層を有する記録媒体の製造において、基材上にインク受容層を形成する方法としては、上記の酸化アルミニウム粒子を含む分散溶液を塗工装置を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法は特に制限されるものではなく、一般に用いられているブレードコーティング、エアナイ

フコーダー、ロールコーダー、カーテンコーダー、バーコーダー、グラビアコーダー、ダイコーダー、スプレー装置等による塗工技術を用いることができる。酸化アルミニウムを含むインク受容層形成時の塗工液の塗工量としては、染料などの記録液中の着色剤成分の定着性やインク受容層の平滑性をより良好なものとする為に、乾燥固体分換算で $30\text{ g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $20\sim30\text{ g}/\text{m}^2$ がより好ましい。必要に応じてインク受容層を形成した後に、焼成処理を施す事も可能である。

本発明のインク受容層面側への光沢処理としては、温潤状態で加熱した鏡面ドラムに圧着し乾燥させるキャスト法が好適に用いられる。本発明に用いる方式は、その中でも、インク受容層形成用塗料を基材上に塗布、常法により乾燥させ、受容層となる層を一度形成させた後に、再度、熱湯等により処理して、インク受容層を温潤状態に戻し膨潤させ、膨潤状態にあるインク受容層の表面を加熱した鏡面ドラムに圧着して乾燥処理するものである。膨潤状態で熱ドラムに圧着処理させることによって、インク受容層の多孔質構造を維持したまま表面に強光沢を付与することができる。又、本発明によれば、温潤状態のインク受容層を鏡面ドラムに圧着して乾燥する場合に、一度、乾燥し、層形成したインク受容層を再膨潤させるために、熱ドラムの圧着乾燥時、裏面からの水分の蒸発量が少量で済むため、本発明方法は、使用する基材に制限が少なく、緻密な基材上にインク受容層を設けた場合においても光沢処理が可能である。

#### 【0040】

こうして得られる本発明にかかる記録媒体のインク受容層側の面における光沢度は、20度測定において、20%以上を有するように調整される。本発明で言う光沢度とは、JIS-Z-8741において規定される方法に準じて測定される値である。従来の記録媒体の光沢性は60度測定において評価されてきた。しかしながら、60度測定の光沢度において十分な値を有していたとしても、銀塩系写真として使用できるような質感や光沢性という点においては、更に改善すべき点を有するものであった。これは、実際に人間が画像を見ているときの角度で十分な光沢度が得られていなかったためである。本発明者らの知見によれば、銀塩系写真に匹敵する光沢性や質感の評価においては、20度測定における光沢度

が重要である。本発明の記録媒体は、以上に記載された方法によって、インク受容層面の20度光沢度が、20%以上となる高い光沢性を有するために、従来の記録媒体では得られなかつた銀塩系写真に匹敵する高い光沢性と質感を有するものである。

また、インク受容層を主として構成する酸化アルミニウム粒子が正電荷を有し、染料の吸着特性に優れているために良く優れた色再現性を有し、同時にインク受容層は優れたインク吸収性を有するように構成されている。その結果として、銀塩系写真に匹敵する十分な質感に加えて、その光沢面には銀塩系写真に匹敵する画質を付与することが可能となった。特に、坪量が $120\text{ g/m}^2$ 以上、ステキヒトサイズ度が100秒以上の緻密な纖維状基体に硫酸バリウムを含む層を有する基材を用いることにより、受容層表面における散乱光の少ない、本発明においてはベストモードの記録媒体が得られる。

更に、本発明にかかる記録媒体におけるインク受容層は、上記のような高度な光沢を有するにも拘わらず、多孔質であるために、複数の記録媒体をそれらのインク受容層同士を重ねあわせて保持した場合にもブロッキングが生じにくく、また、指で直接画像面に触れた場合でも指紋が付着しにくいという特長を有し、取り扱い性や保存性が更に向上したものとなっている。

#### 【0041】

本発明の記録媒体においては、基材の裏面（インク受容層が設けられた面と反対側の面）に、記録時等におけるカールの発生を防止する為の層（バックコート層）を更に設ける事ができる。このバックコート層は、温度により基材とインク受容層との間に生じる伸縮差により発生する場合のあるカールを防止するためのもので、吸湿時に基材表面側のインク受容層と同様の変化（収縮）を生じるもののが好ましい。このバックコート層は、例えばアルミナを含む層から形成する事ができる。このアルミナとしては、ベーマイト、擬ベーマイト等のアルミナ水和物、及び、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ等の結晶質の酸化アルミニウムの双方を挙げる事ができる。ただし、これらに限るわけではない。

#### 【0042】

バックコート層の形成においては、必要に応じてバインダーを用いる事ができ

る。アルミナと組み合わせて用いることのできるバインダーとして好適なものとしては、水溶性高分子を挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などを挙げる事ができる。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

#### 【0043】

アルミナとバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは1:1~10:1、より好ましくは5:1~25:1の範囲から任意に選択できる。バインダーの量を上記範囲とすることで、バックコート層のカール防止性と機械的強度をより向上させることができる。バックコート層にも必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損なわない範囲内で添加することも可能である。

#### 【0044】

本発明のバックコート層を有する記録媒体において、基材の一方の面上にバックコート層を形成する方法としては、上記のアルミナを含む分散溶液を塗工装置を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法は特に制限されるものではなく、一般に用いられているブレードコーティング、エアナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、バーコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、スプレー装置等による塗工技術を用いることができる。アルミナを含むバックコート層形成時の塗工液の塗工量としては、乾燥固形分換算で5~25g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、その上限は20g/m<sup>2</sup>が、下限は10g/m<sup>2</sup>がより好ましい。必要に応じてバックコート層を形成した後に、焼成処理を施す事も可能で

ある。こうして得られるバックコート層を設ける事で、記録時などにカールの発生が懸念される場合への対処が確実なものとなる。しかも、アルミナ系のバックコート層を設ける事で、裏面への鉛筆、万年筆、ボールペン、フェルトペン等の各種筆記用具での筆記性が良好なものとなる。また、裏面がインクジェット記録適性を有することも可能である。

## 【0045】

本発明の記録媒体に画像を形成する場合に使用するインクとしては、従来公知の水系インクが使用可能である。本発明においては、特に、インク中にアニオン性基を有する水溶性染料等のアニオン性化合物が含有されたものを使用することが好ましい。この際に用いる水溶性染料としては、例えば、スルホン基やカルボキシル基等のアニオン性基を有する水溶性の直接染料、酸性染料、反応性染料等が挙げられる。このような水溶性染料は、従来のインク中において、一般には、約0.1～20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。また、本発明に用いる水系インクに使用する溶媒としては、水、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好ましく、特に好適なものは、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効

果を有する多価アルコールを含有するものである。

## 【0046】

インクジェット記録によって画像形成を行う際に用い得るインクジェット記録方式としては、圧電素子を用いた方式、発熱素子を用いた方式等、特に制限無く利用できる。

## 【0047】

## 【実施例】

以下、製造例及び実施例により本発明を更に説明する。

## 【0048】

## 製造例 1

米国特許明細書第4242271号、4202870号に記載された方法でアルミニウムオクタキシドを合成し、その後加水分解してアルミナスラリーを製造

した。その後、乾燥等の後処理を行って粉体の擬ペーマイトを得た。これを50°Cのオーブンで2h焼成を行い、 $\gamma$ 型結晶構造を有する酸化アルミニウム粒子（以下： $\gamma$ -アルミナ）を得た。このときの粒度分布の中位は $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。この $\gamma$ -アルミナを酢酸を分散剤として20重量%の濃度で純水中に分散した。その後、ボールミルによって、40h処理した後、遠心分離処理によって粗大粒子を取り除き、 $\gamma$ -アルミナ処理品を得た。このときの粒度分布の平均は、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、粒度分布の下から80%の粒子径は $0.76\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この $\gamma$ -アルミナ処理品を主成分とする記録媒体の光沢度を測定するために、 $\gamma$ -アルミナ処理品とポリビニルアルコール溶液（PVA-117（商品：クラレ製））を、 $\gamma$ -アルミナ処理品の固形分とポリビニルアルコール固形分が、重量混合比で10:1になるように混合攪拌して、分散液1を得た。

#### 【0049】

この分散液1をバライタ層を有する基材（ベック平滑度420秒、白色度89%）のバライタ層上にダイコートにより乾燥厚 $30\text{ g/m}^2$ で塗工し、乾燥した。この時の基材は、秤量 $150\text{ g/m}^2$ 、ステキヒトサイズ度200秒の纖維状基材上に、硫酸バリウム100重量部に対しそラチン10重量部からなるバライタ組成物を乾燥重量 $30\text{ g/m}^2$ となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。このようにしてバライタ層を有する基材上にインク受容層を持つ記録媒体1を作成した。

#### 【0050】

##### 実施例1

製造例1で得た記録媒体1のインク受容層表面にリウェットキャストコーティングを用いて、乾燥したインク受容層面に熱湯（80°C）を塗布し、膨潤させた後に、リウェットキャスト処理を行い記録媒体2を得た。

#### 【0051】

##### 実施例2

酸化アルミニウム粒子として、商品名：AKP-G015（住友化学工業製）を出発材料として用いた。出発材料としてのAKP-G015は $\gamma$ -アルミナで

あり、粒度分布の中位は  $2.4 \mu\text{m}$  であった。製造例1と同様の処理をない、 $\gamma$ -アルミナ処理品を得た。このときの粒度分布の平均は、 $0.24 \mu\text{m}$  であった。また、粒度分布の下から 80% の粒子径は  $0.49 \mu\text{m}$  であった。このように得られた $\gamma$ -アルミナ処理品を用いた以外は実施例1と同様にして、バライタ層上にインク受容層を形成した後、実施例1と同様のリュエットキャスト処理を行い記録媒体3を得た。

## 【0052】

以上の製造例及び実施例で得られた記録媒体についてデジタル変角光沢計（スガ試験機社製）を用いて JIS-Z-8741に基づいてインク受容層側の 20° 光沢度を測定した。その結果を表1に示す。また、この記録媒体のインク受容層のある光沢面に写真等の画像をインクジェットプリンター（商品名：BJF-8500 キヤノン社製）を用いて、写真情報に応じた画像を印字したところ、銀塩系写真的質感及び画質を有する画像を形成することができた。

## 【0053】

【表1】

表1

記録媒体		20° 光沢度
製造例 1	1	12.0%
実施例 1	2	31.0%
実施例 2	3	29.0%

## 【0054】

## 実施例3

ポリビニルアルコール PVA 117（商品名：クラレ社製）と $\gamma$ -アルミナ（平均粒子径  $1.5 \mu\text{m}$ ）との固形分の重量比が 100 : 15 の割合になるように調合した固形分濃度 12 重量% の水分散液を作成し、これを実施例1で得られた記録媒体2の裏面（インク受容層と反対の面）にダイコーダーを用いて乾燥塗工

量 $1.8\text{ g}/\text{m}^2$ で塗工し、乾燥させてバックコート層を有する記録媒体4を得た。

【0055】

この記録媒体4を温度30℃、湿度80%の環境下に放置してもカールの発生がほとんど生じる事がなく安定していた。また、γ-アルミナを含むバックコート層表面には印字を行う事が可能であった。

【0056】

実施例4

実施例3で作成した記録媒体4を100mm×148mmのはがきサイズに裁断してはがき用紙を得た。このはがき用紙のインク受容層のある光沢面に写真等の画像をインクジェットプリンター（商品名：BJF-8500 キヤノン社製）を用いて、写真情報に応じた画像を印字し、さらに裏面のバックコート層の面に宛名を印字した。その結果、光沢面には銀塩系写真の質感及び画質を有する画像が形成され、また、裏面には滲みが無くきれいな宛名がきを印字する事ができ、はがきとして使用が可能となった。

【0057】

【発明の効果】

本発明の記録媒体の画像形成面は、20°光沢が20%以上と高度な光沢性を有し、インクジェット記録方式等を用いて画像を形成する事で、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリントを得る事が出来る。さらに、本発明の記録媒体の有するインク受容層は、表面強度が向上し、高度な光沢を有するにもかかわらず多孔質であり、その表面でのブロッキングや指紋などの汚れの付着が生じにくく、これを用いる事で保存安定性に優れたプリントを提供する事ができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェット記録方式などの記録液を記録媒体に付着させて記録を行う記録方式を用いた画像形成方式に好適に利用でき、かつ、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリント（印画物）が得られる記録媒体及びそれを用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 基材上に結晶質の酸化アルミニウム粒子を含むインク受容層を有する記録媒体のインク受容層側の表面の光沢度を20°測定で20%以上とする

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社